

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 7 日  
Date of Application:

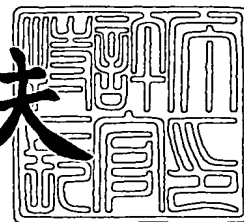
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 8 2 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 8 2 1 9 ]

出      願      人                      セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 EP-0431801

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11C 11/22

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 柄沢 潤一

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 大橋 幸司

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 ▲濱▼田 泰彰

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 木島 健

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 名取 栄治

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100090479

【弁理士】

【氏名又は名称】 井上 一

【電話番号】 03-5397-0891

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090387

【弁理士】

【氏名又は名称】 布施 行夫

【電話番号】 03-5397-0891

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090398

【弁理士】

【氏名又は名称】 大淵 美千栄

【電話番号】 03-5397-0891

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039491

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402500

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強誘電体層、強誘電体層の製造方法、強誘電体キャパシタならびに強誘電体メモリ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 空間電荷を含む強誘電体層であって、  
前記空間電荷は、前記強誘電体層の膜厚方向に対して上部および下部の少なくとも一方に空間電荷の濃度のピークを有する、強誘電体層。

【請求項 2】 請求項 1 において、  
前記強誘電体層は、前記上部および前記下部に空間電荷の濃度のピークを有し、  
前記上部の空間電荷と、前記下部の空間電荷の極性が異なる、強誘電体層。

【請求項 3】 空間電荷を含む強誘電体層の製造方法であって、  
前記空間電荷は、前記強誘電体層の膜厚方向に対して上部および下部の少なくとも一方に結晶欠陥を生じさせることにより形成される、強誘電体層の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、  
前記空間電荷は、前記強誘電体層の膜厚方向に対して上部および下部に結晶欠陥を生じさせることにより形成され、  
前記上部の空間電荷と、前記下部の空間電荷の極性は異なる、強誘電体層の製造方法。

【請求項 5】 結晶欠陥を発生させることにより生じた空間電荷を含む第 1 強誘電体部を形成し、  
前記第 1 強誘電体部の上方に第 2 強誘電体部を形成すること、を含む、強誘電体層の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 において、  
さらに、前記第 2 強誘電体部の上方に結晶欠陥を発生させることにより生じた空間電荷を含む第 3 強誘電体部を形成し、  
前記第 1 強誘電体部の空間電荷と、前記第 3 強誘電体部の空間電荷の極性とは異なる、強誘電体層の製造方法。

【請求項 7】 請求項 3～6 のいずれかにおいて、

前記結晶欠陥は、前記強誘電体層の化学両論組成を構成する物質の一部を欠損させることにより形成される、強誘電体層の製造方法。

【請求項 8】 請求項 3～7 のいずれかにおいて、

前記結晶欠陥は、酸素分圧を制御した結晶化熱処理を行なうことにより形成される、強誘電体層の製造方法。

【請求項 9】 請求項 3～8 のいずれかにおいて、

前記結晶欠陥は、不純物を導入することにより形成される、強誘電体層の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 または 2 に記載の強誘電体層を有する、強誘電体キャパシタ。

【請求項 11】 請求項 10 に記載の強誘電体キャパシタを有する、強誘電体メモリ。

【請求項 12】 請求項 11 において、

前記強誘電体メモリは、非破壊読出し法により動作する、強誘電体メモリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電体層、強誘電体層の製造方法、強誘電体キャパシタならびに強誘電体メモリに関し、特に、非破壊読出しに適した強誘電体層に関する。

【0002】

【背景技術】

現在、ICメモリとして強誘電体メモリが提案されている。強誘電体メモリは、強誘電体層を 1 対の電極で挟んで構成されるメモリである。強誘電体膜は、図 1 の実線に示すようなヒステリシス特性を有し、自発分極によりデータを保持するものである。強誘電体メモリの動作方法の一例を以下に説明する。

【0003】

たとえば、正の残留分極値（図 1 の A）を” 1” とし、負の残留分極値（図 1 の B）を” 0” と定義する。正の読み出し電圧を印加したとき、メモリセルにデ

ータ” 0” が書きこまれている場合、負の分極状態から正の分極状態へと反転するが、メモリセルにデータ” 1” が書きこまれている場合は分極状態の反転は起らない。そして、それぞれの状態に対応した電荷量が検出され、” 0” もしくは” 1” が判別される。上述の動作方法では、読み出し電圧の印加により反転してしまった強誘電体膜を元の分極状態に戻すために、再書込み電圧を印加する必要がある。

#### 【0004】

近年、他の強誘電体メモリの動作方法として、以下の「非破壊読出し法」が提案されている。「非破壊読出し法」では、図1の実線が示すヒステリシス特性のAおよびBにおいて、微小電圧を印加したときのAおよびBの傾きの差、すなわちAおよびBにおける容量の差を利用して読出しが行われる（参考技術文献1参照）。この方法によれば、読出しの際の電圧印加により一方の分極状態から他方の分極状態へ変化してしまった強誘電体キャパシタを、もとの分極状態へ回復させるための再書込み電圧を印加する必要がない。しかしながら、一般的にヒステリシス特性のAおよびBにおける傾きの差は小さい。したがって、この方法による強誘電体メモリの読み出しマージンを上げるためにはヒステリシス特性のAおよびBにおける傾きの差、すなわち容量の差をできる限り大きくする必要がある。

#### 【0005】

##### 【参考技術文献1】

Integrated Ferroelectrics, 2001, Vol. 40, pp. 41-45

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、このような非破壊読出し法に適した、ヒステリシス特性のAおよびBにおける傾きの差が大きい強誘電体層およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上述の強誘電体層を用いた強誘電体キャパシタならびに強誘電体メモリを提供することにある。

#### 【0007】

**【課題を解決するための手段】**

(1) 本発明の強誘電体層は、空間電荷を含む強誘電体層であって、

前記空間電荷は、前記強誘電体層の膜厚方向に対して上部および下部の少なくとも一方に空間電荷の濃度のピークを有する。そのため、強誘電体層において、その上部もしくは下部の空間電荷の濃度ピークを有する層から、他の層方向への内部バイアス電界が生じさせることができる。その結果、図1の破線のヒステリシス特性に示されるように、電圧軸に対して正もしくは負の方向にシフトしたヒステリシス特性を有する強誘電体層を提供することができる。

**【0008】**

本発明の強誘電体層において、前記強誘電体層は、前記上部および前記下部に空間電荷の濃度のピークを有し、前記上部の空間電荷と、前記下部の空間電荷の極性は異なることができる。この態様によれば、強誘電体層は、その上部および下部の層に極性の異なる空間電荷の濃度ピークを有する。そのため、より強度の大きい内部バイアス電界が生じた強誘電体層を得ることができる。その結果、図1の破線のヒステリシス特性に示されるように、電圧軸に対して正もしくは負の方向によりシフトしたヒステリシス特性を有する強誘電体層を提供することができる。

**【0009】**

(2) 本発明の強誘電体層の製造方法は、空間電荷を含む強誘電体層の製造方法であって、

前記空間電荷は、前記強誘電体層の膜厚方向に対して上部および下部の少なくとも一方に結晶欠陥を生じさせることにより形成される。本発明の製造方法によれば、強誘電体層の膜厚方向に対して上部もしくは下部に結晶欠陥を発生させることで、上部もしくは下部に空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層を製造することができる。

**【0010】**

さらに、本発明の強誘電体層の製造方法において、前記空間電荷は、前記強誘電体層の膜厚方向に対して上部および下部に結晶欠陥を生じさせることにより形成され、前記上部の空間電荷と、前記下部の空間電荷の極性は異なることができ

る。この態様によれば、強誘電体層の膜厚に対して上部および下部に結晶欠陥を意図的に形成することで、強誘電体層の上部および下部に空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層を形成することができる。

#### 【0011】

(3) 本発明の強誘電体層の製造方法は、結晶欠陥を発生させることにより生じた空間電荷を含む第1強誘電体部を形成し、前記第1強誘電体部の上方に第2強誘電体部を形成すること、を含む。本発明の強誘電体層の製造方法によれば、空間電荷を含む第1強誘電体部と、通常の組成で構成される第2強誘電体部とを積層することで、膜厚方向に対して上部もしくは下部に空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層を形成することができる。

#### 【0012】

さらに、本発明の強誘電体層の製造方法において、前記第2強誘電体部の上方に結晶欠陥を発生させることにより生じた空間電荷を含む第3強誘電体部を形成し、

前記第1強誘電体部の空間電荷と、前記第3強誘電体部の空間電荷の極性とは異なることができる。この態様によれば、強誘電体層は、第1～第3強誘電体部を積層して構成され、第1および第3強誘電体部には、極性の異なる空間電荷が含まれている。そのため、膜厚方向に対して上部および下部に空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層を形成することができる。

#### 【0013】

本発明の強誘電体層の製造方法は、さらに下記の態様をとることができる。

#### 【0014】

(A) 本発明の強誘電体層の製造方法において、前記結晶欠陥は、前記強誘電体層の化学両論組成の一部を欠損させることにより形成されることができる。この態様では、たとえば、強誘電体層の組成物のうち所定の組成の割合を低下させた原料液を用いて強誘電体層を形成することにより意図的に結晶欠陥を生じさせることができる。その結果、強誘電体層の上部および下部の少なくともいずれか一方に空間電荷の濃度のピークを有する強誘電体層を製造することができる。

#### 【0015】



(B) 本発明の強誘電体層の製造方法において、前記結晶欠陥は、酸素分圧を制御した結晶化熱処理を行なうことにより形成されることができる。この態様では、たとえば、強誘電体材料を含む原料液を用いて塗布膜を形成した後に、酸素分圧が制御された結晶化が行なうことにより、強誘電体層に意図的に酸素欠陥を生じさせることができる。その結果、強誘電体層の上部および下部の少なくともいずれか一方に空間電荷の濃度のピークを有する強誘電体層を製造することができる。

#### 【0016】

(C) 本発明の強誘電体層の製造方法において、前記結晶欠陥は、不純物を導入することにより形成されることができる。そのため、所望の位置に空間電荷を発生させることができ、強誘電体層の上部および下部の少なくともいずれか一方に空間電荷の濃度のピークを有する強誘電体層を製造することができる。

#### 【0017】

本発明の強誘電体キャパシタは、前述の強誘電体層を含んで構成される。

#### 【0018】

本発明の強誘電体メモリは、前述の強誘電体キャパシタを含んで構成される。本発明の強誘電体メモリは、意図的に空間電荷を膜厚方向に分布させた強誘電体層を有する強誘電体キャパシタを含んで構成されている。このような強誘電体層は、図1の破線に示すヒステリシス特性のように、電圧軸に対して、正もしくは負の方向にシフトしているため、微小電圧を印加したときのA' およびB' での傾きの差がより大きくなっている。そのため、本発明の強誘電体メモリでは、“0” もしくは“1” の判別が行ないやすく、信頼性の高い強誘電体メモリを提供することができる。また、読出し時に印加した電圧により強誘電体層の分極が反転させられることもないため、分極状態を回復するための電圧を再度印加する必要もなく、強誘電体層の劣化を防止することができる。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

##### 1. 強誘電体キャパシタ

第1の実施の形態では、本発明の強誘電体層を有する強誘電体キャパシタC1

00について図2 (A), (B)を参照しながら説明する。図2 (A)は、第1の実施の形態の強誘電体キャパシタC100の断面図を模式的に示す図である。図2 (B)は、強誘電体層の膜厚に対する空間電荷の分布を示す図である。

#### 【0020】

本実施の形態にかかる強誘電体キャパシタC100は、図2 (A)に示すように、基体10の上に形成されている。ここで、基体10とは、トランジスタ形成領域などを含んで構成される。強誘電体キャパシタC100は、第1電極（下部電極）20、強誘電体層30および第2電極（上部電極）22が順次積層されて構成されている。強誘電体層30は、図2 (B)に示すように、膜厚に対して下部の層に、すなわち第1電極20側の層に、負の空間電荷の濃度のピークを有している。なお、本実施の形態では、強誘電体層30の下部に負の空間電荷の濃度ピークを有する場合について説明するが、空間電荷の濃度ピークは上部に設けられていてもよく、空間電荷の極性は正でもよい。

#### 【0021】

上述の強誘電体層30の具体的な態様の一例として、下記の態様をとることができる。たとえば、強誘電体層30を第1強誘電体部32と第2強誘電体部34とを積層して構成する。そして、第1強誘電体部32は、第2強誘電体部34より負の極性の空間電荷が多い膜で形成される。このような態様をとることにより強誘電体層30は、図2 (B)に示すような空間電荷の濃度ピークを有することとなる。その結果、強誘電体層30では、膜厚に対して上部から下部の方向に向かう内部バイアス電界を生じさせることができる。

#### 【0022】

本実施の形態の強誘電体キャパシタC100によれば、強誘電体層30は、膜厚方向に対して下部（第1電極20側）に空間電荷の濃度のピークを有している。そのため、強誘電体層30の上部から下部方向への内部バイアス電界が生じさせることができる。その結果、強誘電体層30のヒステリシス特性を電圧軸に対してシフトさせることができる。

#### 【0023】

なお、本実施の形態では、強誘電体層30は、空間電荷の濃度が異なる2層の

強誘電体部を積層することによって得られる場合について説明したが、本発明はこれに限定されない。すなわち、強誘電体層 30 の上部もしくは下部に空間電荷の濃度ピークを有しておればよく、たとえば、2 層以上の濃度が異なる強誘電体部を積層することができる。

#### 【0024】

(変形例)

上述の実施の形態では、膜厚方向に対して下部にのみ空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層 30 について説明した。変形例では、膜厚方向に対して上部および下部に極性の異なる空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層 30 を含む強誘電体キャパシタ C110 について図 3 (A), (B) を参照しながら説明する。図 3 (A) は、変形例にかかる強誘電体キャパシタ C110 の断面図を模式的に示す図である。図 3 (B) は、強誘電体層 30 の膜厚に対する空間電荷の分布を示す図である。なお、本変形例では、強誘電体層 30 の上部に正の空間電荷、その下部には、負の空間電荷の濃度ピークがある場合について説明するが、これに限定されない。

#### 【0025】

変形例にかかる強誘電体キャパシタ C110 は、図 3 (A) に示すように、第 1 電極 20, 強誘電体層 30, 第 2 電極 22 とが積層して構成されている。強誘電体層 30 は、図 3 (B) に示すように、膜厚に対して上部および下部に、すなわち、第 1 電極 20 および第 2 電極 22 の側の層に極性の異なる空間電荷の濃度ピークを有する膜が形成されている。このような強誘電体層 30 の具体的な態様の一例としては、下記の態様を挙げることができる。たとえば、図 3 (A) に示すように、強誘電体層 30 を第 1 ~ 第 3 強誘電体部 32, 34, 36 を積層して構成する。第 1 強誘電体部 32 および第 3 強誘電体部 36 は、第 2 強誘電体部 34 と比して多く空間電荷を含んでいる。また、第 1 強誘電体部 32 と、第 3 強誘電体部 36 とでは、極性の異なる空間電荷が含まれている。このような態様をとることにより、強誘電体層 30 は、図 3 (B) に示すような空間電荷の濃度ピークを有することとなる。

#### 【0026】

## 2. 強誘電体キャパシタの製造方法

次に、図2 (A) に示す強誘電体キャパシタ C100 の製造方法について説明する。以下の実施の形態では、強誘電体層 30 として PZT 層を形成する場合について説明する。

### 【0027】

(1) まず、基体 10 の上に第1電極 20 を形成する。第1電極 20 の形成方法は、特に限定されず、例えば気相法、液相法などを用いることができる。気相法としては、スパッタリング、真空蒸着、MOCVD などを用いることができる。また、液相法としては、電解メッキ、無電解メッキなどを適用できる。第1電極 20 の材質は、特に限定されず、たとえば Ir, IrO<sub>x</sub>, Pt, Ru, RuO<sub>x</sub>, SrRuO<sub>x</sub>, LaSrCoO<sub>x</sub> である。

### 【0028】

(2) 次に、強誘電体層 30 の形成を行なう。まず、第1電極 20 の上に第1原料液を用いて溶液塗布法により塗布膜を形成する。第1原料液は、結晶欠陥が生じやすい組成からなる溶液を用いる。すなわち、意図的に結晶欠陥を生じさせることにより空間電荷を多く含む第1強誘電体部 32 を形成する。たとえば、本実施の形態では、PZT に含まれる Pb の割合が化学量論組成と一致するように調整された原料液を用いる。通常、結晶欠陥のない PZT 層を形成したい場合には、後に行なわれる結晶化のための加熱工程などで Pb が欠損されるために Pb が化学量論組成よりも過剰に含まれている原料液を用いる。しかし、本実施の形態では、化学量論組成分の Pb が含まれた原料液を用いているため、後に行なわれる結晶化のための加熱工程などで Pb が欠損され結晶欠陥を意図的に生じさせることができる。ついで、このように調製された塗布膜を仮焼成、結晶化のための加熱を行ない第1強誘電体部 32 が形成される。この場合、PZT の化学式は  $(Pb^{2+}\square)(Zr^{4+}Ti^{4+})O_3^{2-}$  (□は空位を示す) になり、鉛欠陥は -1 価の実効電荷を有することとなる。

### 【0029】

(3) 次に、第1強誘電体部 32 の上に、第2強誘電体部 34 を形成する。具体的には、第2原料液を用いて溶液塗布法により第1強誘電体部 32 の上に塗布

膜を形成する。第2原料液は、本実施の形態では、PZT ( $Zr/Ti = 35/65$ ) の化学量論的組成にそれぞれ調製されたものに、Pbがモル比で10%過剰となるようにPbを添加したものをを用いることができる。ついで塗布膜に結晶化のための加熱を行なうことにより、第2強誘電体部34が形成される。このようにして強誘電体層30が形成される。

#### 【0030】

(4) 次に、第2強誘電体部34の上に第2電極22を形成する。第2電極22は、第1電極20と同様にして形成することができる。以上の工程により、本実施の形態にかかる強誘電体キャパシタC100が形成される。

#### 【0031】

本実施の形態の強誘電体キャパシタC100の製造方法によれば、強誘電体層30は、組成比が異なる原料液を用いて複数回形成されている。たとえば、本実施の形態では、第1原料液は、Pbの含有量が第2原料液のPbの含有量に比して少ない原料液を用いている。そのため、第1原料液を用いて形成される第1強誘電体部32は、第2原料液を用いて形成される第2強誘電体部34と比して、-1価の負の実効電荷を有する。Pb欠損が多く発生している膜が形成される。すなわち、その膜厚に対して下部の層（第1電極20側の層）に負の空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層30を形成することができる。そのため、強誘電体層30では、上部から下部方向（第2電極22側から第1電極20側方向）の内部バイアス電界が生じさせることができる。その結果、上述の背景技術の欄で述べたような非破壊読出し法に適した強誘電体層30を提供することができる。

#### 【0032】

なお、本実施の形態では、欠陥の含まれている層を強誘電体層30の上部および下部に形成して、意図的に空間電荷の濃度ピークを設ける場合について説明したが、本発明は、これに限定されない。たとえば、欠陥の割合が異なる層を2層以上の複数層形成してもよい。

#### 【0033】

(変形例)

変形例として図3 (A) に示す強誘電体キャパシタC110の製造方法について

て説明する。本変形例では、強誘電体層 30 の膜厚方向に対して上部および下部に極性の異なる空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層 30 を形成する場合について説明する。

#### 【0034】

まず、上述の実施の形態の工程 (1)、(2)、(3) を行ない、第 1 電極 20、第 1 および第 2 強誘電体部 32、34 を形成する。ついで、第 2 強誘電体部 34 の上に第 3 強誘電体部 36 を形成する。第 3 強誘電体部 36 としては、意図的に酸素欠陥を生じさせた膜を形成する。具体的には、まず、上述の製造方法でも用いた第 2 原料液を用いて、第 2 強誘電体部 34 の上に塗布膜 (図示せず) を形成する。ついで、塗布膜を結晶化するために加熱を行なった。この結晶化を行なうときに酸素分圧を下げて行なうことにより、意図的に酸素欠損を生じさせた第 3 強誘電体部 36 を形成することができる。このとき、酸素分圧は、0.02 MPa 以下であることが好ましい。このようにして、強誘電体層 30 が形成される。このようにして、強誘電体キャパシタ C110 が形成される。この場合、第 3 強誘電体部 36 の PZT の化学式は  $Pb^{2+}(Zr^{4+}Ti^{4+})(O^{2-})_3$  になり、酸素欠陥は +1 価の実効電荷を有することとなる。

#### 【0035】

その後、上述の実施の形態の工程 (4) を行ない、第 2 電極 22 を形成する。

#### 【0036】

本変形例にかかる製造方法によれば、鉛欠損を意図的に生じさせた第 1 強誘電体部 32 が第 1 電極 20 の側に形成され、酸素欠損を意図的に生じさせた第 2 強誘電体部 34 が第 2 電極 22 の側に形成された強誘電体層 30 を形成することができる。すなわち、強誘電体層 30 は、その膜厚方向に対して下部の層に負の空間電荷の濃度ピークを有し、上部の層に正の空間電荷の濃度ピークを有することができる。その結果、強誘電体層 30 において、上部 (第 2 電極 22 側) から下部 (第 1 電極 20 側) に内部バイアス電界が生じさせることができ、図 1 の破線のヒステリシス特性に参照されるように、電圧軸に対して左方向にシフトした強誘電体層 30 を有する強誘電体キャパシタを形成することができる。

#### 【0037】

本実施の形態では、強誘電体層 30 としては P Z T を用いる場合について説明したが、他の強誘電体材料でも同様にして強誘電体層 30 の膜厚の上部および下部に空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層 30 を形成することができる。

#### 【0038】

また、本実施の形態では、塗布膜の原料液を適宜調整することや、結晶化の酸素分圧を適宜調整することにより、第 1 強誘電体部 32 または第 3 強誘電体部 36 に意図的に鉛欠陥や酸素欠陥などの結晶欠陥を作り出しているが、不純物が混合した原料液を用いる方法によっても、意図的に結晶欠陥を形成することができる。すなわち、第 1 強誘電体部 32 または第 3 強誘電体部 36 に不純物を添加して意図的に結晶欠陥を発生させ、第 1 強誘電体部 32 または第 3 強誘電体部 36 に空間電荷を生じさせる。不純物の添加方法としては、公知のドーピング法を用いることができる。用いることができる不純物については、下記の表 1 にその一例を示す。

#### 【0039】

【表 1】

	正の実効電荷を発生させる不純物	負の実効電荷を発生させる不純物
P Z T 層	Nb, Ta, La, Bi	Fe, Ni, Cr, Li, K, Na
S B T 層	W, Mo, La, Bi	Ti, Zr, K, Na

たとえば、強誘電体層 30 が、P Z T 層である場合、正の実効電荷を生じさせることができる不純物として、ニオブなどの 5 価の元素を導入する。この場合の P Z T の化学式は、 $Pb^{2+}(Zr^{4+}Ti^{4+}X^{5+})O^{2-}_3$  ( $X=Nb$ ) となり、ニオブは +1 価の実効電荷を有することとなる。また、ランタンなどの 3 価の元素を導入した場合、P Z T の化学式は  $(Pb^{2+}X^{3+})(Zr^{4+}Ti^{4+})O^{2-}_3$  ( $X=La$ ) になり、ランタンは +1 価の実効電荷を有することとなる。一方、負の実効電荷を生じさせることができる不純物として、鉄などの 3 価の元素を導入する。この場合の P Z T の化学式は、 $Pb^{2+}(Zr^{4+}Ti^{4+}X^{3+})O^{2-}_3$  ( $X=Fe$ ) となり、鉄は -1 価の実効電荷を有することとなる。また、ナトリウムなどの 1 価の元素を導入した場合、P Z T の化学式

は  $(Pb^{2+} + X^{1+}) (Zr^{4+} + Ti^{4+}) O_3^{2-}$  ( $X=Na$ ) になり、ナトリウムは-1価の実効電荷を有することとなる。

#### 【0040】

たとえば、強誘電体層 30 が SBT 層である場合、正の実効電荷を生じさせることができる不純物として、タンゲステンなどの 6 価の元素を導入する。この場合の SBT 膜の化学式は、 $(Bi_2^{3+} + O_2^{2-})_2 + (Sr^{2+} + (Ta^{5+} + X^{4+})_2 O_7^{2-})$  ( $X=Ni$ ) となり、タンゲステンは+1価の実効電荷を有することとなる。また、ランタンなどの 3 価の元素を導入した場合、SBT の化学式は  $(Bi_2^{3+} + O_2^{2-})_2 + ((Sr^{2+} + X^{3+}) Ta_2^{5+} + O_7^{2-})_2$  になり、ランタンは+1価の一方、負の実効電荷を生じさせることができる不純物として、などの 5 価の元素を導入する。この場合の SBT 膜の化学式は、 $(Bi_2^{3+} + O_2^{2-})_2 + (Sr^{2+} + (Ta^{5+} + X^{4+})_2 O_7^{2-})$  ( $X=Ti$ ) となり、チタンは-1価の実効電荷を有することとなる。また、ナトリウムなどの 1 価の元素を導入した場合、SBT の化学式は

$(Bi_2^{3+} + O_2^{2-})_2 + ((Sr^{2+} + X^{1+}) Ta_2^{5+} + O_7^{2-})_2$  になり、ナトリウムは-1価の実効電荷を有することとなる。

#### 【0041】

不純物の添加量は、所望の内部バイアス電界を得られるように適宜調整することができる。ただし、不純物の添加量によっては、強誘電体層 30 の全体の電荷のバランスをとるために、意図しない酸素欠損や、鉛欠損が生じてしまうことがある。そのため、添加した不純物の電荷が中和されないような範囲で不純物の添加量を調整することが好ましい。

#### 【0042】

第 2 強誘電体部 34 は、結晶欠陥が第 1 強誘電体部 32 または第 3 強誘電体部 36 と比して少ない膜であればよく、化学両論的組成に近い組成で形成されていることが好ましい。このようにして強誘電体層 30 が形成される。ついで、強誘電体層 30 の上に第 2 電極 22 を形成する。第 2 電極 22 は、第 1 電極 20 と同様の材質及び形成方法により形成することができる。

#### 【0043】



本実施の形態の製造方法によれば、第1強誘電体部32または第3強誘電体部36には、不純物を導入して結晶欠陥を引き起こすことにより空間電荷が生じさせられている。そのため、図3(B)に示すように、強誘電体層30の下部(第1電極20側)および上部(第2電極22側)に空間電荷の濃度ピークを有する強誘電体層30を形成することができる。その結果、内部バイアス電界が生じた強誘電体層を有する強誘電体キャパシタC110を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 強誘電体層のヒステリシス特性を示す図。

【図2】 (A)は本実施の形態にかかる強誘電体キャパシタを模式的に示す断面図であり、(B)は強誘電体層の空間電荷の分布の様子を示す図。

【図3】 (A)は変形例にかかる強誘電体キャパシタを模式的に示す断面図であり、(B)は強誘電体層の空間電荷の分布の様子を示す図。

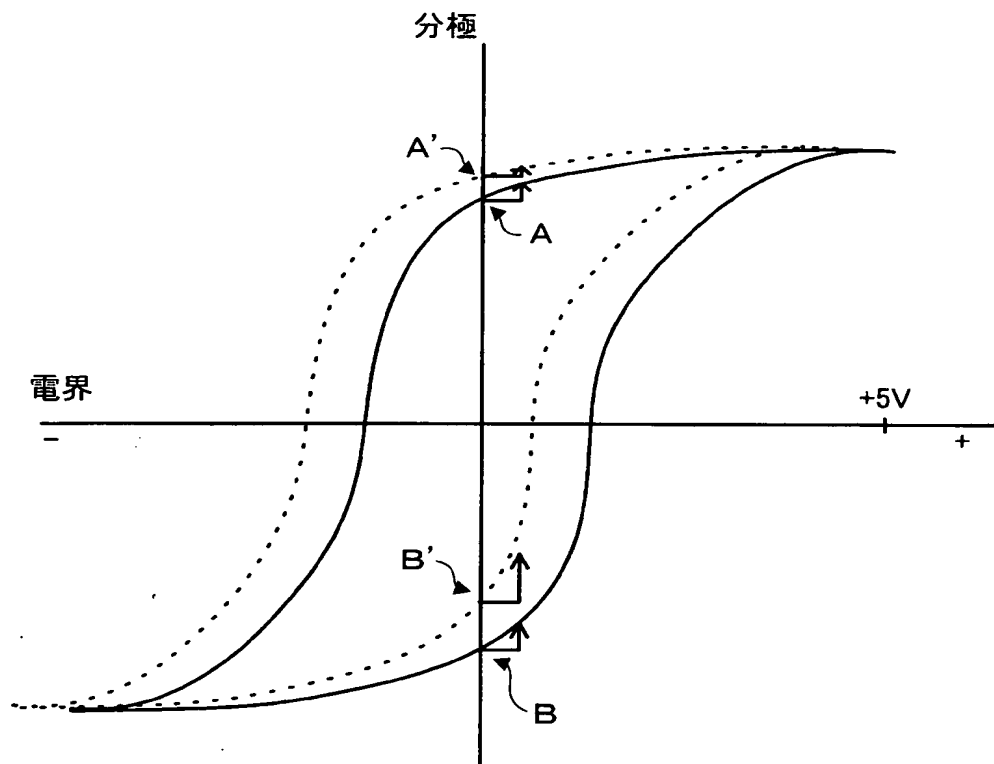
【符号の説明】

10…基体、 20…第1電極、 22…第2電極、 30…強誘電体層、  
32…第1強誘電体部、 34…第2強誘電体部、 36…第3強誘電体部、  
C100…強誘電体キャパシタ

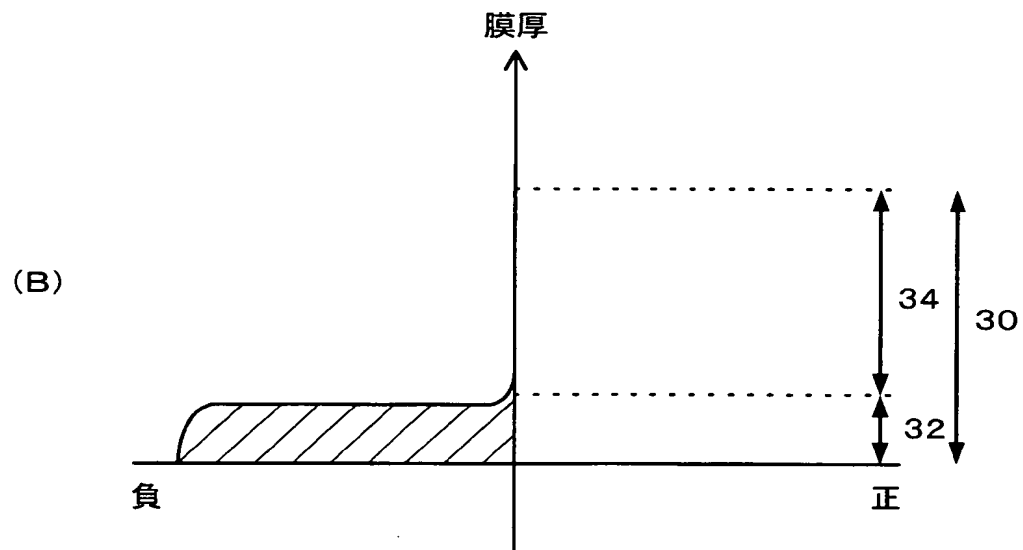
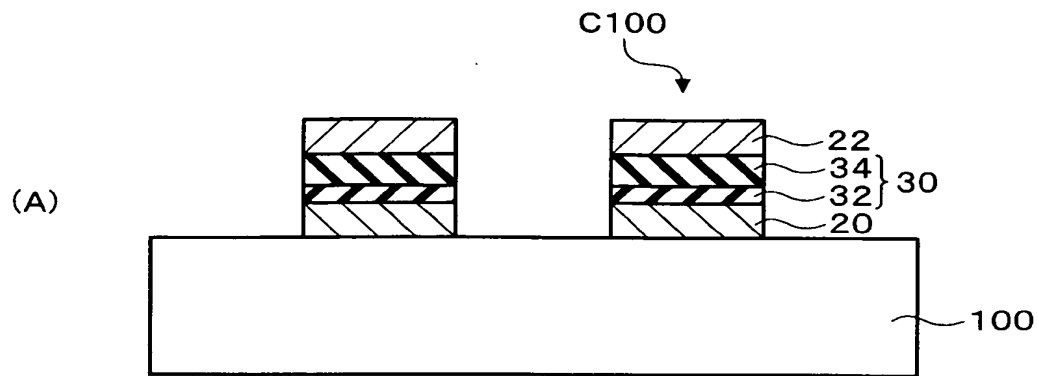
【書類名】

図面

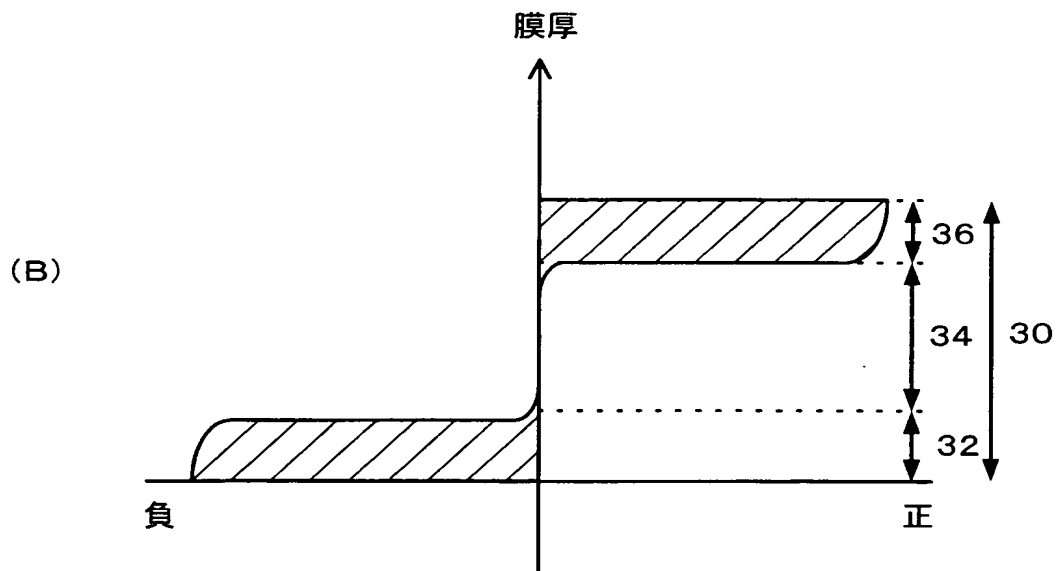
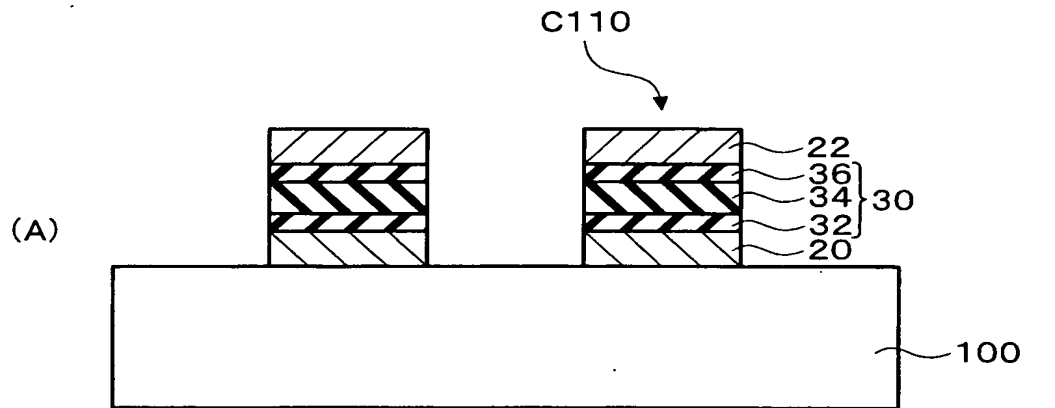
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非破壊読出し法に適した強誘電体層およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の強誘電体層 3 0 は、空間電荷を含む強誘電体層 3 0 であって、

前記空間電荷は、前記強誘電体層 3 0 の膜厚方向に対して上部および下部の少なくとも一方に空間電荷の濃度のピークを有する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 8 8 2 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社